

vor sich geht, so muss man, um die bei der Eisenprobe angewendete Normalflüssigkeit auch hier benutzen zu können, und damit zugleich der Rest, den man erhält, wenn man die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Flüssigkeit von 100 abzieht, die Procente an vorhandenem Chlor anzeigt, die 3 Aequivalenten Chlor entsprechende Menge Chlorkalk, also 1,062 Grm abwägen.

Man braucht also:

8,34 Grm. schwefels. Eisenoxydul ( $\text{FeO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $7\text{HO}$ )

und

1,062 Grm. Chlorkalk ( $\text{CaO}$ ,  $\text{ClO}$ ,  $\text{CaCl}$ ).

## LXXVII.

### Ueber die mehrbasischen schwefelsauren Salze der Magnesiareihe.

Von

*Schaeuffele*,  
Apotheker zu Paris.

(*Journ. de pharm. et de chim.* **XXI**, 81.)

Wenn gepulvertes schwefelsaures Zinkoxyd mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, von schwefelsaurer Magnesia in Berührung gebracht wird oder wenn sich umgekehrt diese letzteren Sulphate in festem und gepulverten Zustande in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd befinden, so nimmt die Auflösung ein gewisses Verhältniss des fremden Sulphates auf, während sie auf das ursprünglich in ihr gelöste Salz ohne Wirkung bleibt.

Diese Thatsache, welche die Bildung einer Verbindung zweier Sulphate voraussetzt, bewog mich, diese Verbindung zu untersuchen um das Verhältniss aufzufinden, in welchem sich beide Sulphate, das der normalen Auflösung und das gelöste befinden.

Ich untersuchte, ob das Verhältniss in beiden Fällen constant sein würde, oder ob nicht vielmehr das in dem End-Producte vorherrschende Sulphat dasjenige der normalen Auflösung sei.

Diese Ansicht wurde durch den Versuch bei den Sulphaten des Zinks, Eisens und der Magnesia bestätigt. Das im Ueberschuss in der Flüssigkeit vorhandene Sulphat war stets in der erzeugten Verbindung überwiegend.

Diese Verbindungen waren Doppelsulphate der Magnesia-reihe. Sie enthielten 14 Aequivalente Wasser und stimmten folglich mit der allgemeinen Formel überein:



Indessen variierte das Verhältniss der Basen je nach der Art der Bildung dieses Salzes. Wenn die gesättigte Auflösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul erhalten worden war, so war dieses überwiegend, während es im Gegentheil das Zinkoxyd war, wenn die Einwirkung auf eine gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd geschah u. s. w.

Ich erhielt so mit einer Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd und schwefelsaurer Magnesia die beiden Doppelsalze von folgender Zusammensetzung:

	Salz A.	Salz B.
Schwefelsäure	31,18	30,02
Zinkoxyd	11,60	15,02
Magnesia	12,39	7,74
Wasser	45,00	47,17

Das Salz A war mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurer Magnesia erhalten worden, welche mit schwefelsaurem Zinkoxyd zusammengebracht war.

Bei der Bereitung des Salzes B war der umgekehrte Weg eingeschlagen worden.

Das schwefelsaure Zinkoxyd und das schwefelsaure Eisenoxydul gaben folgende analoge Resultate:

	Salz A.	Salz B.
Schwefelsäure	25,80	27,90
Eisenoxydul	12,10	14,63
Zinkoxyd	13,80	12,05
Wasser	47,30	45,70

Ich erinnere an die 1849 von mir veröffentlichten Resultate, weil sie sich gänzlich an die folgenden Thatsachen anschliessen.

In dieser Abhandlung werde ich einige neue Doppelsalze kennen lehren, nämlich:

Das Doppelsulphat des Kupfers und des Mangans,					
„	„	der Magnesia	„	„	„
„	„	des Eisens	„	„	„
„	„	des Zinks	„	„	„

Sie wurden ohngefähr auf die nämliche Weise wie die vorhergehenden bereitet, indessen wichen die analytischen Resultate von denen, welche ich erwarten durfte, ab: So enthält das Doppelsulphat des Kupfers und des Mangans nur fünf Aequivalente Krystallwasser. Es bildet schön blaue krystallinische Krusten, welche mit kleinen schwer bestimmbaren Krystallen gemengt sind.

Wenn die gesättigte Auflösung aus schwefelsaurem Kupferoxyd bereitet worden ist, so besitzt das an Kupfer reichere Salz ein intensiveres Blau, als wenn die Auflösung mit schwefelsaurem Manganoxydul erhalten wurde.

Es ist möglich, dass wegen der physikalischen Beschaffenheit des Salzes eine Zwischenlagerung von Unreinigkeiten hätte statt finden können. Nichtsdestoweniger schienen mir die Resultate der Analyse hinreichend befriedigend um ausser Zweifel zu setzen, dass die beiden mit dem schwefelsauren Kupferoxyd und Manganoxydul erhaltenen Doppelsalze aus dem Typus der vorhergehenden Doppelsalze heraustreten und zur Formel gehören:



Folgende analytische Resultate erhielt ich:

	Salz A.	Salz B.
SO <sub>3</sub>	28,00	28,12
CuO	24,48	14,20
MnO	8,80	19,98
HO	38,00	37,80

Die Krystallisationen beider Salze fanden bei 20° statt.

Zu ihrer Analyse wurde die saure Auflösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag von Schwefelkupfer in Salpetersäure gelöst, alsdann mit Kali niedergeschlagen; durch Glühen wurde reines Kupferoxyd erhalten.

Das in der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit enthaltene Mangan wurde als Carbonat gefällt, und durch Glühen in Manganoxydul übergeführt.

Das Wasser wurde durch Erhitzen des Salzes mit getrockneter Bleiglätte bestimmt.

Die beiden folgenden Arten von Doppelsulphaten unterscheiden sich noch in anderer Hinsicht von den Vorhergehenden; sie enthalten wohl 14 Aequivalente Wasser und 2 Aequivalente Base, allein das Verhältniss des Mangans ist stets geringer als das der zweiten Base, welche hier Magnesia oder Zinkoxyd ist. Bei Anwendung gesättigter Auflösungen von schwefelsaurem Manganoxydul habe ich kein Doppelsalz erhalten können, in welchem das Verhältniss des Mangans grösser war, als das des Zinks und des Magnesiums.

Man unterscheidet leicht das mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul bereitete Salz von dem, welches auf umgekehrte Weise erhalten wird. Die physikalische Beschaffenheit des Salzes so wie seine chemische Zusammensetzung lassen im ersteren mehr Mangan als im zweiten erkennen.

#### *Doppelsulphate von Zink und Mangan.*

Die quantitative Trennung des Zinks und des Mangans geschah fast auf die nämliche Weise, wie die des Kupferoxyds und des Manganoxyduls. Nachdem die Doppelsulphate durch essigsauren Baryt in Acetate verwandelt worden waren, wurde etwas Essigsäure zugesetzt und durch Schwefelwasserstoff das Zink als Schwefelzink gefällt. Das gesammelte und gewaschene Schwefelzink löste ich in Chlorwasserstoffsäure und fällte mit kohlensaurem Natron kohlensaures Zinkoxyd, welches gewaschen, geglüht und gewogen wurde.

Das in der Lösung gebliebene Mangan wurde wie oben bestimmt.

Ich erhielt folgende procentische Zusammensetzung:

	Salz A.	Salz B.
SO <sub>2</sub>	28,80	26,00
ZnO	24,60	7,00
MnO	5,10	23,13
HO	44,68	45,00

Das Salz B, welches aus der mit schwefelsaurem Manganoxydul gesättigten Flüssigkeit gebildet wurde, war deutlich rosenroth; es krystallisirte in abgeplatteten, übereinandergelegten Tafeln.

Das Salz A war etwas rosenroth und krystallisirte in kurzen kleinen Prismen.

#### *Doppelsulphate von Mangan und Magnesia.*

Zur Bestimmung dieser beiden Salze fällte ich das Mangan mit Schwefelwasserstoffammoniak. Nach dem Zusatz von Ammoniak und Chlorammonium wurde das erhaltene Schwefelmangan getrocknet, alsdann mit Chlorwasserstoff behandelt und mit kohlensaurem Natron gefällt. Der Niederschlag wurde durch Glühen in Manganoxyduloxyd verwandelt.

Zur Bestimmung der Magnesia wurde die Mutterlauge verdampft und zur Entfernung der Ammoniaksalze geglüht; durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure, nochmaliges Glühen wurde die Magnesia als Sulphat bestimmt.

Hundert Theile dieser beiden Salze enthalten:

	Salz A.	Salz B.
SO <sub>3</sub>	29,20	27,80
MgO	19,40	19,00
MnO	2,09	4,00
HO	48,09	48,70

Die Krystallisation dieser Salze war nicht sehr deutlich, was auf die analytischen Resultate von Einfluss gewesen sein kann.

#### *Doppelsulphate von Mangan und Eisen.*

Nach der physikalischen Beschaffenheit dieser beiden Salze zu urtheilen, müssen sie zur Kategorie derjenigen Doppelsulphate gehören, welche, wie die des Eisens und des Zinks, des Zinks und der Magnesia, des Mangans und des Kupfers, dasjenige der beiden Sulphate vorherrschend enthalten, welches in der normalen Auflösung enthalten war.

In der That war das Sulphat des Mangans und des Eisens grün und keineswegs verändert, während das Sulphat des Eisens und des Mangans sich sehr schnell veränderte und mit einer Schicht von Eisenoxyd bedeckt war.

Das erste Salz B, zu welchem eine gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul angewandt worden war, hatte folgende Zusammensetzung:

	Salz B.
SO <sub>3</sub>	26,50
MnO	15,80
FeO	12,50
HO	45,00.

Die beiden Basen wurden durch frisch gefällten kohlensauen Baryt getrennt und durch Glühen in Oxyde verwandelt.

Das Salz A konnte wegen seiner Zersetzung nicht analysirt werden und ich kann nur sagen, dass es 26 p. C. Schwefelsäure enthielt. Die Bestimmungen des Eisens, des Mangans und des Wassers scheinen mir nicht zuverlässig genug, um sie hier mitzutheilen.

Die so eben beschriebenen Salze krystallisirten alle bei 20°.

Die Doppelsulphate des Kupfers und des Mangans boten das Eigenthümliche dar, dass sie mit 5 Aequivalenten Wasser anstatt mit 7 krystallisirten.

Erwägt man, dass das reine schwefelsaure Kupferoxyd gewöhnlich nur mit 5 Aequivalenten Wasser krystallisirt, so sieht man nicht recht ein, warum es dem Salze B, eben so wie dem Salze A dieses Bestreben mitgetheilt hat und warum es, da es im letztern Falle die Oberhand behält, dem Bestreben des schwefelsauren Manganoxyduls nicht nachgegeben hat mit 7 Atomen Wasser zu krystallisiren, wenn dieses Sulphat vorherrschend war.

Ich glaube die Ursache dieser Eigenthümlichkeit liegt in der Temperatur, bei welcher die Krystallisation vor sich geht; es wird eine ähnliche Erscheinung stattfinden, wie die, welche Regnault bei der Krystallisation des schwefelsauren Manganoxyduls beobachtet hat; dieser erhielt dasselbe mit 3, 4, 5 oder 7 Atomen, je nachdem das Salz ausgeschieden war bei einer der Kochhitze nahen Temperatur, oder zwischen 30 und 40°, zwischen 7 und 20°, oder zwischen — 4° und + 6°.

Da nun das schwefelsaure Manganoxydul mit 7 Atomen Wasser zu seiner Bildung die niedrige Temperatur von — 4 +

6° nöthig hat, während das Sulphat mit 5 Atomen sich zwischen 7 und 20° bildet, nämlich bei der Temperatur, bei welcher das Doppelsulphat des Kupfers und des Mangans gebildet wird, so ist es nicht auffallend, dass dieses Sulphat mit 5 Atomen Wasser krystallisirt, sowohl das Bestreben des schwefelsauren Kupferoxydes als das des schwefelsauren Manganoxyduls trägt dazu bei.

Die schwefelsaure Magnesia kann bei 0° mit 12 Atomen Wasser krystallisiren; bei 80° krystallisirt das schwefelsaure Eisenoxydul mit 12 Atomen Wasser; bei 0° krystallisirt das schwefelsaure Zinkoxyd mit  $3\frac{1}{2}$  Atomen Wasser (Anthon), mit 5 Atomen bei 40° oder 50° (Schindler) und endlich mit 6 Atomen über 30° (Mitscherlich).

Man würde vielleicht mit Erfolg eine der vorigen analoge Arbeit unternehmen, und zwar bei verschiedenen Temperaturen, welche mit den bekannten Neigungen der gegenwärtigen Salze in Einklang stehen, um für die Doppelsulphate eine Reihe von Hydraten zu erhalten, welche der der sie constituirenden Sulphate parallel ist.

Die angeführten sehr unvollständigen Untersuchungen scheinen noch anzudeuten, dass, wenn die mit Magnesiabasen gesättigten Lösungen mit mehreren gepulverten Sulphaten zusammengebracht würden, die Verwandtschaft bestimmt werden könnte, welche die Sulphate zu einander haben.

Aus diesen Untersuchungen würde ohne Zweifel hervorgehen, dass diese Affinität bei den verschiedenen Temperaturen verschieden ist.

Das mehrbasische Salz, von dem ich noch sprechen werde, wurde nicht grade in dieser Hinsicht dargestellt. Ich hatte schon vorher ein Sulphat mit drei verschiedenen Basen erhalten, indem ich die Sulphate des Zinks, des Eisens und der Magnesia zusammenkrystallisiren liess. Dieses Salz krystallisirte mit 7 Atomen Wasser; es besass die Krystallform des schwefelsauren Eisenoxyduls in dem ein Theil des Oxyduls durch Zinkoxyd oder Magnesia ersetzt war.

Das folgende Sulphat verhält sich eben so:

Es enthält fünf verschiedene Metalle, auf 2 Aequivalente Schwefelsäure und 14 Aequiv. Wasser.

Uebrigens bildet es sich gleichzeitig neben mehreren anderen durch Form und Farbe verschiedenen Verbindungen. Ich konnte vier Arten unterscheiden.

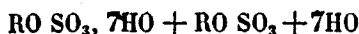
Die eine blau in grossen Krystallen von der Form des schwefelsauren Kupferoxyds; die andere bläulich, von der Form des schwefelsauren Eisenoxyduls; die dritte grün, von der Form des schwefelsauren Zinkoxydes; die vierte grün mit Prismen, die denen der schwefelsauren Magnesia ähnlich waren.

Die Verbindung, welche ich analysirt habe ist die zweite; sie enthält Kupfer, Eisen, Magnesia, Mangan und Zink, und zwar in folgenden Verhältnissen:

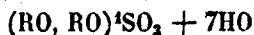
SO <sub>3</sub>	28,10
CuO	6,16
MgO	7,70
FeO	2,02
MnO	3,30
ZnO	6,02
HO	45,00.

Die Analyse geschah auf folgende Weise: Nachdem die Flüssigkeit angesäuert war, entfernte ich das Kupfer durch Schwefelwasserstoff; durch Zusatz von Schwefelwasserstoffammoniak zur ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit schied ich Eisen, Zink und Mangan ab; die in Lösung gebliebene schwefelsaure Magnesia wurde wie oben bestimmt. Die drei zurückgebliebenen Basen wurden an Essigsäure gebunden; das Zink trennte ich mit Schwefelwasserstoff, alsdann entfernte ich das Eisen mittelst kohlensaurem Baryt; es blieb noch das Mangan übrig, welches durch kohlensaures Natron gefällt und durch Glühen in Manganoxyduloxyd verwandelt wurde.

Wenn der Einfachheit wegen die oben unter der allgemeinen Formel



erwähnten Salze durch die Formel



ausgedrückt werden, so wird die Formel des Sulphates mit den fünf isomorphen Basen



und die des Sulphates mit drei Basen



sein.



Da die Summe aller dieser Basen nur ein Aequivalent beträgt, so sind diese Sulphate nichts anderes als Sulphate des Zinkes, des Eisens u. s. w., deren Basen zum Theil durch eine oder mehrere isomorphe Basen ersetzt sind.

---

## LXXVIII.

### N o t i z e n.

#### 1) *Ueber Gillard's Licht zur Beleuchtung, durch die Verbrennung des Wasserstoffs erhalten.*

B. Silliman jun. theilt darüber (Phil. Magaz. Febr. 1852. 152) Folgendes mit:

Ich habe Gelegenheit gehabt, die erfolgreiche Anwendung von Gillard's Patent in der ausgedehnten Silberplattirfabrik von Christolef in Paris zu sehen. Bekanntlich erzeugt Gillard ein nutzbares Licht und grosse Hitze durch die Verbrennung des Wasserstoffs in Berührung mit einem Platindrahtgewinde; das Wasserstoffgas erhält er durch die Zersetzung des Wassers. Der angewandte Apparat ist sehr einfach und besteht wesentlich aus einem oder mehreren eisernen Cylindern, welche horizontal in einen Ofen gelegt werden in jeder Hinsicht ähnlich den Gasöfen. Die Retorten werden mit kleinen, gleich grossen Stücken von Holzkohle gefüllt und stark erhitzt. Durch jede Retorte wird Dampf geleitet, mittelst einer vielfach mit kleinen Löchern versehenen Röhre, so dass der Dampf gleichmässig über der erhitzten Kohle ausströmt. Der Dampfkessel ist in dem nämlichen Ofen, welcher die Retorten erhitzt, angebracht. Das Wasser wird zerlegt, es bilden sich Kohlensäure, kleine Mengen Kohlenoxydgas, freies Wasserstoffgas und eine geringe Menge leichtes Kohlenwasserstoffgas. Diese gemischten Gase werden zur Entfernung der Kohlensäure durch einen Kalkreiniger geleitet und das Produkt ist ohne weiteres Waschen oder Reinigen zum Gebrauche fertig.

Da es fast ganz aus Wasserstoffgas besteht, so würde die durch die Verbrennung desselben erzeugte Flamme nur sehr schwach leuchten.